

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-320599

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-158983

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : INOUE TOMOHIRO
OSAWA TOSHIYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with high capacity by containing a specified element in a negative electrode carbon material.

SOLUTION: In this battery, at least one element selected from the group consisting of beryllium, boron, aluminum and silicate. A battery with high capacity can be thus provided. As the content of the element group, 5-20wt.% is preferred to hold the battery capacity. The average particle size of the carbon material is preferably 3-20µm from the viewpoint of satisfactory charge and discharge efficiency and uniform coating film. The carbon material obtained by baking a coke within the above particle size range is particularly effective.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by containing at least one kind of element chosen from the group which the aforementioned carbon material for negative electrodes becomes from beryllium, boron, aluminum, and silicon in the electrolyte layer containing a positive electrode and nonaqueous electrolyte, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which consists of negative electrodes using the carbon material which can occlusion emit a lithium at least.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 whose content of at least one kind of element chosen from the group which consists of beryllium, boron, aluminum, and silicon is 5 – 20 % of the weight.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 which is a thing containing at least one kind of element chosen from the group which a negative electrode becomes from two or more kinds of carbon materials, among those at least one kind becomes from beryllium, boron, aluminum, and silicon.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1, 2, or 3 whose mean particle diameter of a carbon material is 3–20 micrometers.

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, or 4 whose carbon material is the baking object which comes to calcinate corks.

[Claim 6] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 whose electrolyte layer is a thing containing at least one kind of sulfonate chosen from LiCF_3SO_3 and the group which it becomes from $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] Progress of the miniaturization of electronic equipment in recent years, thin-shape-izing, and lightweight-izing has a *** better potato's, and has especially turned from the desktop type small lightweight to the laptop type and the notebook type in OA field. In addition, the field of new small electronic equipment, such as an electronic notebook and an electronic still camera, also appears, and also, in addition to the miniaturization of the conventional hard disk and a floppy disk, development of the memory card which is new memory media is also furthered. Highly efficient-ization has been required also of the rechargeable battery supporting such power in the wave of the miniaturization of such electronic equipment, thin-shape-izing, and lightweight-izing. Development of a lithium secondary battery has been quickly recommended in such a request as a high-energy density cell in connection with a lead accumulator or a nickel cadmium cell. As a positive active material of a lithium secondary battery, there is transition-metals oxides, such as TiS_2 , MoS_2 , CoO_2 , V_2O_5 , and NbS_2 , ZrS_2 , MnO_2 , or a transition-metals chalcogen compound, and many examples which made inorganic material the active material have been studied. Furthermore, the complex electrode of a conductive polymer and an inorganic active material has also been proposed (JP 63-102162 A). Moreover, when the lithium metal was used as an electrode as a negative-electrode active material, high electromotive force was obtained, it had a bad influence of this decomposing the electrolytic solution, and it was lightweight, the densification plain-gauze cone generated the dendrite by charge and discharge, and there was [if this dendrite grows, a positive electrode will be arrived at.] a trouble of causing the short circuit in a cell, further. Then, when the lithium alloy was used as a negative electrode, although such a problem was eased, the capacity which can be satisfied as a rechargeable battery was not obtained. For this reason, as a negative-electrode active material, the occlusion discharge of the lithium could be carried out, using the high carbon material of safety was proposed, and many researches have been made till today. For example, using JP 2-66856 A the conductive carbon material which burned the furfuryl resin at 1100 degrees C as a negative-electrode active material is proposed. Moreover, using for a negative-electrode active material the conductive carbon material which heat-treats an aromatic polyimide at the temperature of 2000 degrees C or more under an inert atmosphere, and is obtained is indicated by JP 61-27715 A, and using for a negative-electrode active material what graphitized ***** spherical carbon is further indicated by JP 4-115457 A at it. Furthermore, in JP 61-77275 A, the rechargeable battery which used for the electrode the carbon material of the insulation of the poly acene structure which heat-treated the phenol system macromolecule, or semiconductor nature is indicated. However, rather than the case where a lithium metal is used for the negative electrode using these carbon materials, although surely safety improved, it has not resulted in the level which can still be satisfied about capacity.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering a high capacity nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the aforementioned technical problem, as a result of examining many things, in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used for the negative electrode the carbon material which can occlusion emit a lithium, by making at least one kind of element chosen from the group to which a negative electrode becomes carbonaceous material from beryllium, boron, aluminum, and silicon contain, this invention persons found out that a high capacity nonaqueous electrolyte rechargeable battery was obtained, and completed this invention. Since a uniform paint film will not be obtained if the mean particle diameter of the aforementioned carbon material for negative electrodes has low charge-and-discharge efficiency and exceeds 20 micrometers conversely in less than 3 micrometers, the aforementioned mean particle diameter has desirable 3-20 micrometers, and its baking object which comes to calcinate especially the corks of this size range is effective. Since charge-and-discharge efficiency will fall if the spacing d002 by the X-ray diffraction method furthermore exceeds 3.40 Å as this baking object, as for a thing 3.38 Å or less, d002 is preferably desirable 3.40 Å or less. Sufficient effect is not acquired with the amount of the element chosen from the group which consists of the above-mentioned beryllium which these carbon materials are made to contain, boron, aluminum, and silicon having 5 - 20 desirable % of the weight, and it being less than 5%, but if 20% is exceeded conversely, since the portion which carries out the occlusion discharge of the lithium will decrease, capacity falls. The content method of the above-mentioned element to a carbon material has a desirable method of mixing and calcinating the compound containing the above-mentioned element, in case the raw material of a carbon material is calcinated, and it is thought that the carbon material influenced and generated in the crystallization process of carbonaceous material by this high-capacity-izes. If sufficient effect is not acquired as 5 - 20 % of the weight is desirable and is less than 5%, but the content of the above-mentioned content element exceeds 20%, since the portion which carries out occlusion discharge of the lithium will decrease, capacity falls. Furthermore, the mean particle diameter of the aforementioned carbon material for negative electrodes is 3-20 micrometers, and this invention's is effective in it being the baking object which comes to calcinate especially corks. Moreover, if at least one kind is a carbon material containing the above-mentioned element when a negative-electrode active material is a compound active material which consists of two or more kinds of carbon materials, the effect will show up.

[0005]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the composition of the cell used by this invention is explained. The positive active material used in the cell of this invention has LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , and effective LiNiO_2 grade in this invention, although inorganic active materials, such as TiS_2 , MoS_2 , CoS_2 , V_2O_5 , MnO_2 , a transition-metals oxide of CoO_2 grade, a transition-metals chalcogen compound, and complex (Li multiple-oxide: LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 grade) of these and Li, are mentioned. Since these inorganic active materials are difficult to cast if it remains as it is, distributing and applying with a binder is common. Macromolecules and these derivatives, such as the poly aniline, polypyrrole, the poly azulene, a polyphenylene, a polyacetylene, the poly acene, the poly phthalocyanine, Polly 3-methylthiophene, the poly pyridine, and a poly diphenyl benzidine, are mentioned to the conductive polymer and concrete target which have the single dimension graphite ghost which is a thermal polymerization object of the organic substance, fluoride carbon, graphite, or the electrical conductivity of 10 to 2 or more S/cm in addition to an inorganic active material. Although these are advantageous in respect of a moldability and processability compared with an inorganic active material, since change of electrolytic-solution concentration is large, in order a volume energy density has the low density of an active material for a low reason, and only the electrolyte which is sufficient for electrode reaction enough is required in the electrolytic solution, and change of liquid resistance etc. is large and to perform a smooth charge-and-discharge reaction with a charge-and-discharge reaction, there is a trouble that the superfluous electrolytic solution is needed. This becomes disadvantageous at the point which raises an energy density. Since such fault is solved, it is

possible to use an organic and inorganic compound active material. The height of electrical conductivity has current collection ability, and has the binding ability as a macromolecule, and these polymeric materials function also as an active material further. What is excellent in potential flat nature is desirable, specifically, when the inorganic active material which have and is present in such a compound positive electrode can illustrate the oxide of transition metals, such as V, Co, Mn, and nickel, or the multiple oxide of the aforementioned transition metals and alkali metal and stable electrode potential, voltage flat nature, and an energy density are taken into consideration to the electrolytic solution, its crystalline banazin-san ghost is desirable and a vanadium pentoxide is desirable [an active material] especially. The potential flat part of the discharge curve of a crystalline vanadium pentoxide depends the reason on it being in the place comparatively near the electrode potential accompanying insertion of the anion of the above-mentioned conductive polymer, and desorption. As a conductive polymer, although redox activity material, such as a polyacetylene, polypyrrole, the poly thiophene, the poly aniline, and a poly diphenyl benzidine, can be raised, a remarkable effect is seen especially in a nitrogen-containing compound. High ion conductivity is required [in / the diffusibility of ion / with last thing] of these conductive polymers also for conductivity. The electric capacity per weight is comparatively large also in these, and polypyrrole, the poly anilines, or these copolymers are desirable at the point that charge and discharge can moreover be performed comparatively stably in general-purpose nonaqueous electrolyte. It is the poly aniline still more preferably. [0006] The thing obtained as an example of the carbon material used for the cell of this invention by calcinating corks, a pitch, a synthetic macromolecule, and naturally-occurring polymers under reducing atmosphere at the temperature of 2000 degrees C or more, a natural graphite, etc. are mentioned. These contain the element of the claim 1 aforementioned publication, and d002 [3.40A or less] is 3.38A or less preferably. Especially, the carbon body which comes to calcinate corks under reducing atmosphere 2500 degrees C or more has the desirable electrode characteristic. These carbon materials can be used even if it mixes independence or two kinds or more. Demerit is suppliable, employing the advantage of each carbon material efficiently, in using by the mixed stock. For example, a negative electrode without decomposition of the electrolytic solution is producible, leaving the merit of the potential flat nature of a natural graphite, or a current characteristic, if the compound negative electrode of the carbon body and natural graphite which come to calcinate corks under reducing atmosphere 2500 degrees C or more is used. As mentioned above, sheet-ization of a carbon body uses a wet paper-making method from a carbon body and a binder, or is produced by the applying method from the paint which mixed the suitable binder for a carbon material. An electrode can be manufactured by supporting this by methods, such as an application, adhesion, and sticking by pressure, to a charge collector if needed. As a positive/negative pole charge collector used for this invention, the network and nonwoven fabric which consist of metal sheets, such as stainless steel, gold, platinum, nickel, aluminum, molybdenum, and titanium, a metallic foil, a metal network, a punching metal, an expanded metal or metal plating fiber, a metal vacuum evaporatioon line, a metal content synthetic fiber, etc. are raised, for example. Considering chemical, electrochemistry stability, economical efficiency, processability, etc., electrical conductivity and especially the thing for which aluminum and stainless steel are used are desirable especially. The lightweight nature and electrochemical stability to aluminum is desirable still more preferably. As for the front face of the positive-electrode current collection body whorl furthermore used for this invention, and a negative-electrode current collection body whorl, having split-face-ized is desirable. While the touch area of an active material layer becomes large by performing split-face-ization, adhesion also improves and there is an effect which lowers the impedance as a cell. Moreover, in electrode production using a paint solution, the adhesion of an active material and a charge collector can be greatly raised by performing split-face-ized processing: polish according to emery paper as split-face-ized processing, and blast processing — there is chemical or electrochemical etching and, thereby, a charge collector can be split-face-ized In the case of stainless steel, especially in the case of blast processing and aluminum, the etched aluminum which carried out etching processing is desirable. Since aluminum is a soft metal by blast processing, it will not be able to perform effective split-face-

ized processing and aluminum itself will deform it. On the other hand, etching processing can split-face-ize a front face effectively to micro order, without lowering deformation of aluminum and its intensity greatly, and is the most desirable method as split-face-izing of aluminum. [0007] As an electrolyte salt, LiClO₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiBF₄, LiBr, LiCF₃SO₃, LiN (CF₃SO₂)₂, LiC (CF₃SO₂)₃, etc. are mentioned first, and sulfonates of nonaqueous electrolyte, such as LiCF₃SO₃, and LiN (CF₃SO₂)₂, LiC (CF₃SO₂)₃, are especially effective. Although it changes as electrolyte concentration with the electrodes and the electrolytic solutions to be used, 0.1 ~ 10 mol/l is desirable. As a solvent which constitutes the electrolytic solution, for example A tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, Ether, such as 1, 4-dioxane, and dimethoxyethane, a dimethylformamide, Nitril, such as amides, such as a dimethylacetamide, an acetonitrile, and a benzonitril Sulfur compounds, such as a dimethyl sulfoxo sulfolane, dimethyl carbonate. Although annular carbonates, such as chain-like carbonates, such as diethyl carbonate, methylethyl carbonate, and methyl isopropyl carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate, and butylene carbonate, are mentioned It is not limited to these, and even if these are independent, you may mix and use two or more kinds, moreover, in this invention, when using a solid polymer electrolyte, there is a big effect, and the solid polymer electrolyte which graft-ized ionic dissociation machines, such as complex which dissolved the electrolyte salt in these or a gel bridge formation object which contains a solvent further, a low-molecular-weight polyethylene oxide, and a crown ether, to the polymer principal chain as polymer matrices, the as a polyethylene oxide, polypropylene oxide, a polyvinylidene fluoride, and a polyacrylamide, the gel solid polymer electrolyte which made the quantity molecular weight polymer contain the aforementioned electrolytic solution are mentioned Also in these, especially a gel solid polymer electrolyte is effective. A separator can also be used in the cell of this invention. As a separator, it is good to use what is low resistance and was excellent in solution maintenance to the ionic migration of an electrolytic solution. As an example of such a separator, the nonwoven cloth filter which consists of macromolecule fiber, such as a glass fiber, a filter, polyester, Teflon, poly chlorofluorocarbon, and polypropylene, the nonwoven cloth filter which mixed glass fibers and those macromolecule fiber can be mentioned.

[0008]

[Example]

The example 1 hydroxylation beryllium 7 weight section and the petroleum pitch system corks 93 weight section were mixed, it calcinated at inert-atmosphere-izing and 2800 degrees C, and the carbon material for negative electrodes of 5.7 micrometers of mean particle diameters was produced. When this was extracted with the hydrochloric acid and the amount of content beryllium was detected by ICP emission spectrochemical analysis, it was 5.2 % of the weight. Mixed distribution of this was carried out under the inert atmosphere by the roll-mill method by mixing 40 weight sections, the polyvinylidene-fluoride (PVDF) 3 weight section, and the N-methyl pyrrolidone (NMP) 57 weight section, and the paint for negative electrodes was prepared. This was applied on 20-micrometer copper foil in the atmosphere using the wire bar, 120 degrees C was dried for 20 minutes, and the electrode of 60 micrometers of thickness was produced. The counter electrode performed the charge and discharge test to the electrolytic solution by using as a negative electrode the electrode produced as mentioned above, using the ethylene carbonate / dimethyl carbonate (5/5, volume ratio) solution 2.0 mol/l of LiN (CF₃SO₂)₂ as a Li board. Using the Hokuto Denko HJ-201B charge-and-discharge measuring device, the charge and discharge test was 1.5mA current, constant-potential charge of it was carried out after that by the constant current for 3 hours until it was set to 0V, it is 1.5mA current after the pause of 1 hour, and the cell voltage discharged to 0.8V and it repeated this charge and discharge below. The service-capacity density of 10 cycle eye in this case was shown in Table 1.

[0009] The example 2 boron 10 weight section and the petroleum pitch system corks 90 weight section were mixed, it calcinated at 2800 degrees C under the inert atmosphere, and the carbon material for negative electrodes of 6.0 micrometers of mean particle diameters was produced. When this was extracted with the hydrochloric acid and the amount of content boron was detected by the ICP illuminant light part analysis method, it was 9.8 % of the weight. Using this, the negative electrode was produced like the example 1 and the counter electrode performed

the charge and discharge test to the electrolytic solution like the example 1, using the ethylene carbonate / dimethyl carbonate (5/5, volume ratio) solution 2.0 mol/l of LiCF₃SO₃ as a Li board.

[0010] The example 3 boron 25 weight section and the petroleum pitch system corks 75 weight section were mixed, it calcinated at 2800 degrees C under the inert atmosphere, and the carbon material for negative electrodes of 15.0 micrometers of mean particle diameters was produced. When this was extracted with the hydrochloric acid and the amount of content boron was detected by the ICP illuminant light part analysis method, it was 19.2 % of the weight. It evaluated by producing an electrode like the example 2 using this.

[0011] The example 4 aluminum-hydroxide 10 weight section and the fluid coke 90 weight section were mixed, it calcinated at 2500 degrees C under the inert atmosphere, and the carbon material for negative electrodes of 15.3 micrometers of mean particle diameters was produced. When this was extracted with the hydrochloric acid and the amount of content aluminum was detected by ICP emission spectrochemical analysis, it was 7.5 % of the weight. Using this, the negative electrode was produced like the example 1 and the counter electrode performed the charge and discharge test to the electrolytic solution like the example 1, using the ethylene carbonate / dimethyl carbonate (5/5, volume ratio) solution 2.0 mol/l of LiCF₃SO₃ as a Li board.

[0012] The example 5 silicon-dioxide 15 weight section and the fluid coke 85 weight section were mixed, it calcinated at 2500 degrees C under the inert atmosphere, and the carbon material for negative electrodes of 20.0 micrometers of mean particle diameters was produced. When this was extracted with the hydrochloric acid and the amount of content silicon was detected by ICP emission spectrochemical analysis, it was 14.7 % of the weight. It evaluated by producing an electrode like the example 4 using this.

[0013] The example 6 aluminum-hydroxide 10 weight section and the meso carbon micro bead 90 weight section were mixed, it calcinated at 2800 degrees C under the inert atmosphere, and the carbon material for negative electrodes of 11.3 micrometers of mean particle diameters was produced. When this was extracted with the hydrochloric acid and the amount of content aluminum was detected by ICP emission spectrochemical analysis, it was 9.8 % of the weight. Using this, the negative electrode was produced like the example 1 and the counter electrode performed the charge and discharge test to the electrolytic solution like the example 1, using the ethylene carbonate / dimethyl carbonate (5/5, volume ratio) solution 2.0 mol/l of LiPF₆ as a Li board.

[0014] The example 7 silicon-dioxide 5 weight section and the meso carbon micro bead 95 weight section were mixed, it calcinated at 2800 degrees C under the inert atmosphere, and the carbon material for negative electrodes of 10.3 micrometers of mean particle diameters was produced. When this was extracted with the hydrochloric acid and the amount of content silicon was detected by ICP emission spectrochemical analysis, it was 4.7 % of the weight. It evaluated by producing an electrode like the example 6 using this.

[0015] The carbon-material 20 weight section produced in the example 8 example 2, the natural-graphite 20 weight section and the polyvinylidene-fluoride PVDF3 weight section, and the N-methyl pyrrolidone (NMP) 57 weight section were mixed, by the roll-mill method, mixed distribution was carried out under the inert atmosphere, and the paint for negative electrodes was prepared. This was applied on 20-micrometer copper foil in the atmosphere using the wire bar, 120 degrees C was dried for 20 minutes, and the electrode of 60 micrometers of thickness was produced. The same evaluation as an example 2 was performed using this.

[0016] The example 9 polyvinylidene-fluoride (PVDF) 3 weight section -- the N-methyl pyrrolidone 38 weight section -- dissolving -- as an active material -- as the LiCoO₂ 50 weight section and an electric conduction agent -- the graphite 9 weight section -- in addition, with the homogenizer, mixed distribution was carried out under the inert atmosphere, and the paint for positive electrodes was prepared. This was applied on 20micromSUS foil in the atmosphere using the wire bar, 120 degrees C was dried for 20 minutes, and the positive electrode of 60 micrometers of thickness was produced. The cell using the solid polymer electrolyte as follows was produced using this and the negative electrode produced in the example 2. That is, the

LiPF₆ 20 weight section, and ethylene carbonate / dimethyl carbonate (5/5) 70 weight section were mixed, and the electrolytic solution was prepared. Added the polyoxyethylene acrylate 12.8 weight section, the trimethylol-propane acrylate 0.2 weight section, and the benzoin-iso-propyl-ether 0.02 weight section, carried out the mixed dissolution, prepared the photopolymerization nature solution to this, the above-mentioned photopolymerization nature solution was made to permeate it at the above-mentioned positive electrode and a negative electrode, the high pressure mercury vapor lamp was irradiated, and the electrolytic solution was solidified. After carrying out heat closure of the three sides, having carried out the laminating of these and putting a pressure on the power generation element section uniformly, under reduced pressure of the one remaining sides, it closed and the cell was produced. Using the Hokuto Denko HJ-201B charge-and-discharge measuring device, the charge and discharge test was 15mA current, constant-potential charge of it was carried out after that by the constant current for 4 hours until it was set to 4.2V, it is 15mA current after the pause for 10 minutes, and the cell voltage discharged to 3.0V and it repeated this charge and discharge below. The service capacity of 10 cycle eye in this case was shown in Table 2.

[0017] In example of comparison 1 example 1, it is the same except having used 2800-degree-C burned product of the petroleum pitch system corks which do not contain beryllium in a negative-electrode active material.

[0018] In example of comparison 2 example 4, it is the same except having used 2500-degree-C burned product of the fluid coke which does not contain aluminum in a negative-electrode active material.

[0019] In example of comparison 3 example 6, it is the same except having used the meso carbon micro bead which does not contain aluminum in a negative-electrode active material.

[0020] In example of comparison 4 example 8, it is the same except having used 2800-degree-C burned product of the petroleum pitch system corks which do not contain boron in a negative-electrode active material.

[0021] In example of comparison 5 example 9, it is the same except having used 2800-degree-C burned product of the petroleum pitch system corks which do not contain boron in a negative-electrode active material.

[0022]

[Table 1]

	Be, B, Al, Si 含有量	放電容量密度 (mA h/g)
実施例 1	Be 5. 2%	3 3 7
実施例 2	B 9. 8%	3 5 1
実施例 3	B 1 9. 2%	3 4 4
実施例 4	Al 7. 5%	2 6 3
実施例 5	Si 1 4. 7%	2 5 2
実施例 6	Al 9. 8%	2 9 0
実施例 7	Si 4. 7%	3 0 2
実施例 8	B 9. 8%	3 1 1
比較例 1	---	2 2 1
比較例 2	---	1 9 0
比較例 3	---	2 1 2
比較例 4	---	2 4 0

[Table 2]

	放電容量 (mA・h)
実施例 9	48.1
比較例 5	29.2

[0023]

[Effect of the Invention] The high capacity nonaqueous electrolyte rechargeable battery was obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-320599

(43)公開日 平成9年(1997)12月12日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M 4/58	
	4/02		4/02	D
	10/40		10/40	A
				Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-158983

(22)出願日 平成8年(1996)5月30日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 井上 智博

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量な非水電解質二次電池の提供。

【解決手段】 正極、非水電解液を含有する電解質層、
リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いた負極から少
なくとも構成される非水電解質二次電池において、前記
負極用炭素材料が、ベリリウム、ホウ素、アルミニウム
およびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種類
の元素を含有したものであることを特徴とする非水電解
質二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、非水電解液を含有する電解質層、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いた負極から少なくとも構成される非水電解質二次電池において、前記負極用炭素材料が、ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の元素を含有したものであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の元素の含有量が 5～20 重量%である請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 負極が、2 種類以上の炭素材料からなり、そのうち少なくとも 1 種類が、ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の元素を含有するものである請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 炭素材料の平均粒径が、3～20 μm である請求項 1、2 または 3 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 炭素材料が、コークスを焼成してなる焼成体である請求項 1、2、3 または 4 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 電解質層が、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のスルホン酸塩を含有するものである請求項 1、2、3、4 または 5 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目ざましいものがあり、とりわけ OA 分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチールカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて新しいメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中で、これらの電力をささえる二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛蓄電池やニッカド電池に関わる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速にすすめられてきた。リチウム二次電池の正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 CoO_2 、 V_2O_5 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 MnO_2 などの遷移金属酸化物、あるいは遷移金属カルコゲン化合物があり、無機材料を活物質とした例が数多く研究されてきた。さらに、導電性高分子と無機活物質の複合体電極も提案されてきた（特開昭 63-102162）。また、負極活物質と

しては、リチウム金属を電極として用いると、高起電力が得られ、軽量で高密度化しやすいが、充放電によって、デンドライトを生成し、これが電解液を分解するなどの悪影響を与え、さらに、このデンドライトが成長すると正極に達し、電池内短絡を起こすという問題点があった。そこで、リチウム合金を負電極として用いると、このような問題は緩和されるが、二次電池として満足できるような容量が得られなかった。このため、負極活物質として、リチウムを吸蔵放出でき、安全性の高い炭素材料を用いることが提案され、今日まで多くの研究がなされてきた。たとえば、特開平 2-66856 に負極活物質として、フルフルリル樹脂を 1100℃ で燃焼した導電性炭素材料を用いることが提案されている。また、特開昭 61-277515 には、芳香族ポリイミドを不活性雰囲気下で 2000℃ 以上の温度で熱処理して得られる導電性炭素材料を負極活物質に用いることが開示され、さらに、特開平 4-115457 には易黒鉛性球状炭素を黒鉛化したものを負極活物質に用いることが開示されている。さらに、特開昭 61-77275 ではフェノール系高分子を熱処理したポリアセン構造の絶縁性、あるいは半導体性の炭素材料を電極に用いた二次電池が開示されている。しかし、これらの炭素材料を用いた負極は、リチウム金属を用いた場合よりも、安全性は確かに向上したが、容量に関しては、いまだ満足できるレベルには至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高容量な非水電解質二次電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するために種々検討した結果、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極に用いた非水電解質二次電池において、負極が炭素質材料にベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の元素を含有させることによって、高容量な非水電解質二次電池が得られることを見出し、本発明を完成した。前記負極用炭素材料の平均粒径が 3 μm 未満では充放電効率が低く、逆に 20 μm を越えると均一な塗膜が得られないので、前記平均粒径は 3～20 μm が好ましく、特にこの粒径範囲のコークスを焼成してなる焼成体が有効である。さらに該焼成体としては、X 線回折法による面間隔 d_{002} が 3.40 Å を越えると充放電効率が低下するので、 d_{002} が 3.40 Å 以下、好ましくは 3.38 Å 以下のものが好ましい。これら炭素材料に含有させる、上記ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた元素の量は、5～20 重量%が好ましく、5%未満であると十分な効果が得られず、逆に 20% を越えるとリチウムを吸蔵放出する部分が減少することから、容量は低下する。炭素材料への上記元素の含有方法は、炭素材料の原料を焼成する

際に、上記元素を含んだ化合物を混合して焼成する方法が好ましく、これによって、炭素質材料の結晶化過程に影響して、生成した炭素材料が高容量化すると考えられる。上記含有元素の含有量は、5～20重量%が好ましく、5%未満であると、十分な効果が得られず、20%を越えると、リチウムを吸蔵放出する部分が減少することから、容量は低下する。さらに、本発明は、前記負極用炭素材料の平均粒径が、3～20 μ mであり、特にコークスを焼成してなる焼成体であると効果的である。また、負極活物質が、2種類以上の炭素材料からなる複合活物質である場合も、少なくとも1種類が、上記元素を含有した炭素材料であれば、その効果は現れる。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明で用いる電池の構成について説明する。本発明の電池において用いられる正極活物質はTiS₂、MoS₂、CoS₂、V₂O₅、MnO₂、CoO₂等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物及びこれらとLiとの複合体（Li複合酸化物；LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂等）などの無機活物質が挙げられるが、本発明では、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂等が効果的である。これらの無機活物質は、そのままでは成型することが困難であるため、結着剤と共に分散して、塗布するのが一般的である。無機活物質以外には、有機物の熱重合物である一次元グラファイト化合物、フッ化カーボン、グラファイト、あるいは10⁻²S/cm以上の電気伝導度を有する導電性高分子、具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン、ポリフタロシアニン、ポリ3-メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリジフェニルベンジジン等の高分子及びこれらの誘導体が挙げられる。これらは、無機活物質に比べて成形性、加工性の点で有利ではあるが、活物質の密度が低いため体積エネルギー密度が低く、また、電解液中に電極反応に充分足りるだけの電解質が必要であり、且つ充放電反応に伴い電解液濃度の変化が大きいため、液抵抗等の変化が大きく、スムーズな充放電反応を行なうには、過剰な電解液が必要となるという問題点がある。このことはエネルギー密度を向上させる点で不利となる。このような不具合を解決するため、有機および無機の複合活物質を使用することが考えられる。これらの高分子材料は、電気伝導度の高さが集電能を有し、高分子としての結着能を持ち、更には活物質としても機能する。このような複合正極にもちいる無機活物質は電位平坦性に優れるものが好ましく、具体的には、V、Co、Mn、Ni等の遷移金属の酸化物あるいは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示することができ、電解液に安定な電極電位、電圧平坦性、エネルギー密度を考慮すると結晶性バナジウム酸化物が好ましく、特に、五酸化バナジウムが好ましい。その理由は、結晶性五酸化バナジウムの

放電曲線の電位平坦部が、上記導電性高分子のアニオンの挿入、脱離にともなう電極電位に比較的近いところにあることによる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジジンなどのレドックス活性材料をあげることができるが、特に含窒素化合物において顕著な効果がみられる。これらの導電性高分子材料には、導電性もさることながらイオンの拡散性においても高いイオン導電性が要求される。これらのなかでも重量あたりの電気容量が比較的大きく、しかも汎用非水電解液中で、比較的安定に充放電を行うことのできる点でポリピロール、ポリアニリンあるいはこれらの共重合体が好ましい。さらに好ましくはポリアニリンである。

【0006】本発明の電池に用いられる炭素材料の例としては、コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000℃以上の温度で還元雰囲気下焼成することにより得られるもの、および天然黒鉛などが挙げられる。これらは、前記請求項1記載の元素を含有し、d₀₀₂が3.40Å以下、好ましくは3.38Å以下である。中でも、コークスを2500℃以上の還元雰囲気下焼成してなる炭素体が好ましい電極特性を有する。これらの炭素材料は、単独、または2種類以上を混合しても用いることが可能である。混合系で用いる場合には、それぞれの炭素材料の長所を生かしつつ、短所を補うことができる。たとえば、コークスを2500℃以上の還元雰囲気下焼成してなる炭素体と天然黒鉛との複合負極を用いると、天然黒鉛の電位平坦性や電流特性のよさを残しつつ、電解液の分解のない負極を作製できる。炭素体のシート化は、前述のように、炭素体と結着剤から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適切な結着剤を混合した塗料から塗布法により作製される。電極はこれを必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着等の方法により担持することにより製造することができる。本発明に使用する正負極集電体としては、例えば、ステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等からなる網や不織布があげられる。なかでも電気伝導度、化学的、電気化学安定性、経済性、加工性等を考えるとアルミニウムおよびステンレスを用いることが特に好ましい。さらに好ましくは、その軽量性、電気化学的安定性からアルミニウムが好ましい。さらに本発明に使用される正極集電体層、および負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面積が大きくなるとともに、密着性も向上し、電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作製においては、粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的

あるいは電気化学的エッチングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。特にステンレス鋼の場合はブラスト処理、アルミニウムの場合はエッチング処理したエッチドアルミニウムが好ましい。アルミニウムはやわらかい金属であるためブラスト処理では効果的な粗面化処理を施すことができなくアルミニウム自体が変形してしまう。これに対してエッチング処理はアルミニウムの変形やその強度を大きく下げることが可能であり、アルミニウムの粗面化としては最も好ましい方法である。

【0007】非水電解液は、まず、電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などが挙げられ、特に、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などのスルホン酸塩が効果的である。電解質濃度としては、使用する電極、電解液によって異なるが、0.1～1.0mol/lが好ましい。電解液を構成する溶媒としては、たとえば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシスルホランなどの硫黄化合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル類などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらは単独でも、2種類以上を混合して用いても良い。また、本発明では高分子固体電解質を用いる場合にも大きな効果があり、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミドなどのポリマーマトリクスとして、これらに電解質塩を溶解した複合体、あるいは、さらに溶媒を含有するゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、高分子量複合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質などが挙げられる。これらの中でも、特にゲル状高分子固体電解質が有効である。本発明の電池においてはセパレーターを使用することもできる。セパレーターとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、且つ、溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレーターの例としては、ガラス繊維、フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。

【0008】

【実施例】

実施例1

水酸化ベリリウム7重量部と石油ピッチ系コークス93重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径5.7μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ベリリウム量を検出したところ、5.2重量%であった。これを40重量部、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部、N-メチルピロリドン(NMP)57重量部を混合して、ロールミル法にて、不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調製した。これを、大気中にて、ワイヤーバーを用いて、20μm銅箔上に塗布し、120℃20分間乾燥させ、膜厚60μmの電極を作製した。以上のように作製した電極を負極として、対極はLi板として、電解液には、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液2.0mol/lを用いて、充放電試験を行った。充放電試験は北斗電工製HJ-201B充放電測定装置を用いて、1.5mAの電流で、0Vになるまで定電流で以降3時間定電圧充電し、1時間の休止後、1.5mAの電流で、電池電圧が0.8Vまで放電し、以下この充放電を繰り返した。この際の、10サイクル目の放電容量密度を表1に示した。

【0009】実施例2

ホウ素10重量部と石油ピッチ系コークス90重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径6.0μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ホウ素量を検出したところ、9.8重量%であった。これを用いて、実施例1と同様に負極を作製して、対極はLi板として、電解液には、 LiCF_3SO_3 のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液2.0mol/lを用いて、実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0010】実施例3

ホウ素25重量部と石油ピッチ系コークス75重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径15.0μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ホウ素量を検出したところ、19.2重量%であった。これを用いて、実施例2と同様に、電極を作製して評価を行った。

【0011】実施例4

水酸化アルミニウム10重量部とフリュードコークス90重量部を混合して、不活性雰囲気下、2500℃で焼成して、平均粒径15.3μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有アルミニウム量を検出したところ、7.5重量%であった。これを用いて、実施例1と同様に負極

を作製して、対極はLi板として、電解液には、 LiCF_3SO_3 のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液2.0mol/lを用いて、実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0012】実施例5

二酸化ケイ素15重量部とフリュードコックス85重量部を混合して、不活性雰囲気下、2500℃で焼成して、平均粒径20.0μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ケイ素量を検出したところ、14.7重量%であった。これを用いて、実施例4と同様にして、電極

【0013】実施例6

水酸化アルミニウム10重量部とメソカーボンマイクロビーズ90重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径11.3μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有アルミニウム量を検出したところ、9.8重量%であった。これを用いて、実施例1と同様に負極を作製して、対極はLi板として、電解液には、 LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液2.0mol/lを用いて、実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0014】実施例7

二酸化ケイ素5重量部とメソカーボンマイクロビーズ95重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径10.3μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ケイ素量を検出したところ、4.7重量%であった。これを用いて、実施例6と同様にして、電極

【0015】実施例8

実施例2で作製した炭素材料20重量部と天然黒鉛20重量部、そして、ポリフッ化ビニリデンPVDF3重量部、N-メチルピロリドン(NMP)57重量部を混合して、ロールミル法にて、不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調製した。これを、大気中にて、ワイヤーバーを用いて、20μm銅箔上に塗布し、120℃20分間乾燥させ、膜厚60μmの電極を作製した。これを用いて、実施例2と同様な評価を行った。

【0016】実施例9

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部をN-メチルピロリドン38重量部に溶解して、活物質として LiCoO_2 50重量部と、導電剤として黒鉛9重量部を加

えて、ホモジナイザーにて、不活性雰囲気下で混合分散して、正極用塗料を調製した。これを大気中にて、ワイヤーバーを用いて、20μmSUS箔上に塗布し、120℃20分間乾燥させ、膜厚60μmの正極を作製した。これと、実施例2で作製した負極を用いて、以下のようにして高分子固体電解質を用いた電池を作製した。すなわち、 LiPF_6 20重量部、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5)70重量部を混合し、電解液を調製した。これに、ポリオキシエチレンアクリレート12.8重量部、トリメチロールプロパンアクリレート0.2重量部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.02重量部を添加して混合溶解し、光重合性溶液を調製し、上記正極、および負極に、上記光重合性溶液を浸透させ、高圧水銀灯を照射して、電解液を固体化した。これらを積層して、発電要素部に均一に圧力をかけつつ、三辺を熱封止した後、残りの一边を減圧下、封止して電池を作製した。充放電試験は北斗電工製HJ-201B充放電測定装置を用いて、15mAの電流で、4.2Vになるまで定電流で以降4時間定電圧充電し、10分の休止後、15mAの電流で、電池電圧が3.0Vまで放電し、以下この充放電を繰り返した。この際の10サイクル目の放電容量を表2に示した。

【0017】比較例1

実施例1において、負極活物質にベリリウムを含有しない石油ピッチ系コークスの2800℃焼成品を用いた以外は同様である。

【0018】比較例2

実施例4において、負極活物質にアルミニウムを含有しないフリュードコークスの2500℃焼成品を用いた以外は同様である。

【0019】比較例3

実施例6において、負極活物質にアルミニウムを含有しないメソカーボンマイクロビーズを用いた以外は同様である。

【0020】比較例4

実施例8において、負極活物質にホウ素を含有しない石油ピッチ系コークスの2800℃焼成品を用いた以外は同様である。

【0021】比較例5

実施例9において、負極活物質にホウ素を含有しない石油ピッチ系コークスの2800℃焼成品を用いた以外は同様である。

【0022】

【表1】

	Be, B, Al, Si 含有量	放電容量密度 (mAh/g)
実施例 1	Be 5.2%	337
実施例 2	B 9.8%	351
実施例 3	B 19.2%	344
実施例 4	Al 7.5%	263
実施例 5	Si 14.7%	252
実施例 6	Al 9.8%	290
実施例 7	Si 4.7%	302
実施例 8	B 9.8%	311
比較例 1	---	221
比較例 2	---	190
比較例 3	---	212
比較例 4	---	240

【表 2】

	放電容量 (mAh)
実施例 9	48.1
比較例 5	29.2

【発明の効果】高容量な非水電解質二次電池が得られ

た。

【0023】